(51) Internationale Patentklassifikation ⁵:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 94/23114

D06P 1/22, 5/20

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00873

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. März 1994 (21.03.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 10 122.4 P 43 15 873.0 30. März 1993 (30.03.93) 12. Mai 1993 (12.05.93)

DE DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNITZER, Georg [DE/DE]; Herxheimer Strasse 13a, D-67273 Weisenheim (DE). SUETSCH, Franz [DE/DE]; Hauptstrasse 159, D-67127 Roedersheim-Gronau (DE). SCHMITT, Michael [DE/DE]; Bachweg 9a, D-67549 Worms (DE). KROMM, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 45, D-67256 Weisenheim (DE). SCHLUETER, Harald [DE/DE]; Karl-Gayer-Strasse 14, D-67273 Weisenheim (DE). KRUEGER, Rudolf [DE/DE]; Südtiroler Ring 5, D-67273 Weisenheim (DE). WEIPER-IDELMANN, Andreas [DE/DE]; Meerlachstrasse 11, D-68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF DYEING CELLULOSE-CONTAINING TEXTILE MATERIAL WITH HYDROGENATED INDIGO

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBEN VON CELLULOSEHALTIGEM TEXTILMATERIAL MIT HYDRIERTEM INDIGO

(57) Abstract

Described is the dyeing of cellulose-containing textile material with indigo, using an aqueous solution of leuco-indigo prepared by catalytic hydrogenation and converting the leuco-indigo, after absorption on the textile material, back to the pigment form in the usual way by atmospheric oxidation.

(57) Zusammenfassung

Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, indem man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarieo	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	Π	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Јарал	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegai
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LÜ	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MIL	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit hydriertem Indigo

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo.

- 10 Indigo stellt einen seit langer Zeit bekannten Küpenfarbstoff dar, der zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, insbesondere von Baumwoll-Kettgarnen für Blue-denim-Artikel eingesetzt wird.
- 15 Zum Färben muß der wasserunlösliche Indigo zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum Pigment oxidiert wird.
- 20 Bei den üblichen Färbeverfahren wird Indigo in einem dem Färbebad vorgelagerten Behälter in alkalischem Medium durch Zugabe von anorganischen Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid oder auch organischen Reduktionsmitteln wie Hydroxyaceton verküpt. Zusätzliche maschinenabhängige Anteile Redukti-
- 25 onsmittel werden während des Färbens verbraucht, da ein Teil des Leukoindigos durch den Luftkontakt in den Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidiert wird und wieder verküpt werden muß, weshalb auch dem Färbebad Reduktionsmittel zugesetzt wird (bis zu 70 % des Gesamtbedarfs).
- Nachteilig bei der Verküpung des Indigos mit den genannten Reduktionsmitteln ist die hohe Belastung des Färbeabwassers durch Sulfat (etwa 3500 bis 5000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Natriumdithionit bzw. durch Sauerstoff ver-
- 35 brauchende Substanzen (CSB-Werte von ca. 8000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Hydroxyaceton. Zusätz-lich erfordert die Reduktion z.B. mit Natriumdithionit einen hohen Alkalizusatz.
- 40 Weiterhin sind auch feste bis pastenartige Präparationen von Leukoindigo bekannt, die neben Alkali insbesondere von Zuckern abgeleitete Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Melasse, als Stabilisatoren enthalten, die eine Oxidation zum Indigo verhindern sollen. Wenn diese Präparationen zum Färben eingesetzt werden,
- 45 kann der Sulfatgehalt des Färbeabwassers zwar wirkungsvoll gesenkt werden, jedoch resultiert eine hohe Belastung des Abwassers durch gelöste organische Hydroxyverbindungen, gemessen als TOC

WO 94/23114 PCT/EP94/00873

(Total Organic Carbon), CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) oder BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf); beispielsweise ergibt sich bei einer 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation mit 25 Gew.-% Melasse ein CSB-Wert von etwa 8000 mg/l. Außerdem vermindert Melasse die Reduktionswirkung des dem Färbebad zugesetzten Reduktionsmittels (vor allem von Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid) und stört die Einstellung des für das Färben optimalen pH-Wertes, so daß auf diese Weise nicht zufriedenstellende Ergebnisse, u.a. verwaschenes Warenbild und mangelnde Brillanz der 10 Färbung, erhalten werden.

Schließlich ist aus der WO 90/15182 auch ein Färbeverfahren bekannt, bei dem Indigo dem Färbebad in oxidierter Form zugesetzt und im Färbebad elektrochemisch reduziert wird, wobei sog. Mediatoren verwendet werden. Bei den Mediatoren handelt es sich um reversible Redoxsysteme, die den Farbstoff reduzieren, dabei oxidiert werden, an der Kathode wieder reduziert werden und erneut zur Farbstoffreduktion zur Verfügung stehen. Um jedoch die gesamte zum Färben notwendige Indigomenge zu reduzieren, sind enorme Ladungsmengen und große Elektrodenoberflächen erforderlich. Zudem müssen der Färbelösung größere Mengen Leitsalz zugesetzt werden (etwa 1,5 g/l NaOH, 30 g/l Na₂SO₄), um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und damit die Widerstandsverluste und auch die Elektrodenoberflächen möglichst klein zu halten. Das führt wiederum zu einer unerwünschten Sulfatbelastung des Färbeabwassers.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das Färben mit Indigo ohne die genannten Nachteile und in ökologisch vorteilhafter 30 Weise zu ermöglichen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

Beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren werden vorteilhaft wäßrige 40 Leukoindigolösungen eingesetzt, wie sie bei der katalytischen Hydrierung von Indigo anfallen. Überraschend ist, daß diese Lösungen im Gegensatz zu alkalischen Lösungen von Indoxyl, der letzten Vorstufe bei der Indigosynthese, unter Luftausschluß stabil sind.

Die Leukoindigolösungen enthalten in der Regel 10 bis 35, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% Leukoindigo.

3

5 Der Alkaligehalt, insbesondere der Natriumhydroxidgehalt, beträgt im allgemeinen 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 5 Gew.-%. Ist für die Färbung ein höherer Alkaligehalt erwünscht, so kann dieser durch weitere Alkalizugabe zu der Leukoindigolösung oder zum Färbebad problemlos eingestellt werden.

10

Die Löslichkeit des Leukoindigos in diesen Lösungen ist deutlich höher als in den sog. Stammküpen oder Nachsatzküpen beim herkömmlichen Färben mit Indigo, die auf umständliche Weise durch Mischen von Wasser, pulverförmigem Indigo, Natronlauge und Natrium-

- 15 dithionit angesetzt werden, und liegt in der Regel bei > 200 g/l im Vergleich zu 80 bis 100 g/l in einer Stammküpe. Damit verringert sich das Dosiervolumen, und das Überlaufen von Färbebädern kann vermieden werden.
- 20 Die Herstellung der Leukoindigolösungen durch katalytische Hydrierung von Indigo kann in allgemein bekannter Weise erfolgen, insbesondere durch Reduktion eines alkalischen Indigoteigs (üblicherweise 10 bis 35 Gew.-% Indigo, 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid) unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei einem
- 25 Wasserstoffdruck von im allgemeinen 2 bis 4 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C.

Nach anschließendem Klären wird die erhaltene Leukoindigolösung zweckmäßigerweise unter Luftausschluß und unter Inertgas, vor
30 zugsweise unter einem Stickstoff-Druck von etwa 0,1 bar, in Tanks abgefüllt. Um die Gefahr der Oxidation durch ungewollt hinzutretende Luft zu verringern, können zusätzlich etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% eines Reduktionsmittels und/oder einer Sauerstoff absorbierenden Substanz zugesetzt werden. Als Reduktionsmittel eignen sich hierfür z.B. Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid, Sulfinsäurederivate sowie organische Reduktionsmittel entsprechend den älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE-A- 42 08 757 und 42 30 870.

40 Selbstverständlich kann man den Indigo auch auf andere Weise als durch katalytische Hydrierung zum Leukoindigo reduzieren. Zum Beispiel seien Carbonylferrate, wie sie in der DE-A-41 08 240 beschrieben sind, als ebenfalls geeignete Reduktionsmittel genannt.

Das Färben selbst kann in für das Färben mit Indigo üblicher Weise vorgenommen werden, wobei vorzugsweise kontinuierlich gearbeitet wird.

- 5 Das Ansetzen der Stammküpe entfällt jedoch, stattdessen muß nur die Leukoindigolösung dem Färbebad zudosiert werden. Lediglich während des Färbevorgangs besteht wie beim herkömmlichen Verfahren ein geringer Bedarf an zusätzlichem Reduktionsmittel (z.B. Natriumdithionit), um den durch Luftkontakt in den Luftgängen und an der Oberfläche des Färbebads entstehenden Indigo wieder zu reduzieren. Die hierfür erforderliche Menge an Hydrosulfit entspricht jedoch nur einem Drittel bis der Hälfte der bei herkömmlicher Arbeitsweise benötigten Menge.
- 15 Nach Abquetschen und Luftoxidation kann die Färbung dann wie üblich durch Waschen und Trocknen fertiggestellt werden.

Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahren wird der während des Färbens durch Luftkontakt in den

- 20 Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidierte Anteil an Leukoindigo durch elektrochemische Reduktion in Gegenwart eines Mediatorsystems wieder in die reduzierte Form zurückgeführt.
- Die Elektroden können dabei aus den gängigen Materialien wie 25 Edelstahl, Titan, Blei bestehen, bevorzugt ist beispielsweise Kupfer.

Das Elektrodenpotential wird so hoch eingestellt, daß die Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode vermieden wird, die Rege-30 neration des Mediatorsystems aber gewährleistet wird, wobei die Elektronentransferüberspannungen zu berücksichtigen sind.

Als Mediatoren eignen sich reversible anorganische und organische Redoxsysteme, deren Redoxpotential kathodischer als das für die 35 Reduktion von Indigo notwendige Potential von ca. -600 mV liegt.

Das Arbeitspotential kann vorteilhaft über eine Referenzelektrode kontrolliert und eingestellt werden. Bei der Verwendung von Kupferelektroden ist es nach oben auf ca. 1,1 V begrenzt. Üblicherweise wird man daher bei einem Potential von 600 bis 1100 mV arbeiten.

Beispiele für geeignete organische Mediatoren sind chinoide Verbindungen wie Anthrachinonsulfonsäuren und Hydroxyanthrachi-45 none. In der Regel werden Konzentrationen von 0,5·10⁻³ bis 3·10⁻³, bevorzugt um $1,5\cdot 10^{-3}$ mol organischer Mediator/l Färbebad verwendet.

Beispiele für geeignete anorganische Mediatoren sind Übergangsme-5 tallkomplexsalze. Bevorzugt ist hier ein System aus Eisen (II/ III)/Triethanolamin/Natronlauge im ungefähren Gewichtsverhältnis von 1:8:16 mit einem Potential bis etwa -980 mV. Übliche Konzentrationen liegen bei 0,2 bis 2, bevorzugt 0,4 bis 0,8 g FeSO₄/l Färbebad.

10

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders vorteilhaft, daß aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Färbeflotte beim Einsatz der durch Hydrierung erhaltenen Leukoindigolösung auf umweltbelastende Zusätze von

15 Leitsalzen wie Natriumsulfat verzichtet werden kann. Es werden weiterhin lediglich geringe Mengen an Natronlauge benötigt, um den zum Färben optimalen pH-Wert einzustellen.

Zum Vergleich seien die elektrischen Leitfähigkeiten eines in der 20 WO 90/15182 beschriebenen Färbesystems (V) aus

1,4 g/l NaOH

a) 30 g/l Na₂SO₄
b) 0 g/l Na₂SO₄
4 g/l Triethanolamin

25 0.5 g/l FeSO₄·7H₂O

0,5 g/l FeSO₄·7H₂O 2 g/l Brillantindigo

und erfindungsgemäßer Färbesysteme (Ia bis f)

.

. .

.

30 1,4 g/l NaOH
4 g/l Triethanolamin
0,5 g/l FeSO₄·7H₂O
x g/l Leukoindigo-Natriumsalz

35 in der folgenden Tabelle gegenüberstellt.

40

	Färbesystem	x g/l Leukoindigo-Na-Salz	Leitfähigkeit [mScm ⁻¹]
5	Ia	3,9	10,0
	Ib	7,7	11,7
	Ic	11,3	13,2
	Id	14,8	14,7
ı	Ie	21,4	17,5
'	If	33,3	23,8
-	Va	-	37,5
	Vb	-	8,0

15 Auch ohne den Einsatz von Natriumsulfat als Leitsalz ergeben sich in den erfindungsgemäßen Färbesystemen insbesondere bei den bevorzugten Leukoindigogehalten von 7 bis 35 g/l (besonders bevorzugt sind 8 bis 15 g/l) ausreichende Leitfähigkeiten von > 11 mScm⁻¹.

20

Um bei einem Vergleichsfärbesystem der WO 90/15182 ohne Zusatz von Natriumsulfat dieselbe Ladungsmenge umzusetzen, wäre eine bis zu dreifach höhere Spannung bzw. Elektrodenoberfläche bei verminderter Stromdichte erforderlich. Die Folge wäre ein bis zu dreifach hähren Franzischende.

25 fach höherer Energieverbrauch.

Aufgrund der Verwendung des vorreduzierten Indigos muß nur der durch Luftkontakt während des Färbens entstehende Anteil an oxidiertem Leukoindigo wieder reduziert werden. Da das Ausmaß an Luftkontakt durch die verwendete Färbeanlage bestimmt wird, sind Maschinentypen, bei denen kleine Färbebadoberflächen, eine geringe Anzahl von Quetschwerken und kurze Luftwege vorliegen, bevorzugt.

35 Besonders bevorzugt sind die Breitfärbeanlagen (Slasher), bei denen eine Garnschar von ca. 4000 Fäden (Nm 12) gleichmäßig über die Arbeitsbreite verteilt ist.

Unter diesen ist insbesondere eine Loopdye®-Anlage (Fa. Looptex, 40 Lugano, CH) zu nennen, bei der nur ein Färbetrog mit zudem geringem Badvolumen und nur ein Quetschwerk verwendet werden.

Bei der Verwendung einer Loopdye-Anlage ist zur Reduktion des durch Luftkontakt entstehenden Indigos üblicherweise eine Nach-45 satzmenge von 40 g 90 %igem Natriumdithionit pro min (Garndurchsatz 13 kg/min, Indigoeinsatz 2 %) erforderlich, bei Verwendung einer Slasher-Anlage mit üblichem Badvolumen werden ca. 80 g 90 %iges Natriumdithionit/min benötigt.

Nach Umrechnung in elektrochemische Äquivalente ist beim Einsatz 5 von vorreduziertem Indigo im Fall der Loopdye-Anlage ein Strom von insgesamt 821 A und im Fall der Slasher-Anlage von insgesamt 1334 A erforderlich. Wird hingegen nicht vorreduzierter Indigo eingesetzt, so werden auch bei Verwendung einer Loopdye-Anlage 5130 A zum Färben benötigt.

10

Zweckmäßigerweise geht man bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens so vor, daß man die Färbeflotte durch eine Durchflußelektrolysezelle, die aus mehreren Teilzellen bestehen kann, deren Kathoden- und Anodenräume jeweils durch ein

- 15 Diaphragma getrennt sind und deren Elektroden monopolar oder in Reihe geschaltet werden können. Die Fläche der Elektroden ist dabei so zu bemessen, daß bei maximaler Stromdichte und einem Arbeitspotential unterhalb des $\rm H_2\text{--}Entwicklungspotentials}$ genügend elektrochemische Reduktionsäquivalente zur Regenerierung des Leu-
- 20 koindigos zur Verfügung stehen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden brillante, dem herkömmlichen Färben mit Indigo vergleichbare Färbungen in einer die Umwelt deutlich geringer belastenden Weise erhalten.

- 25 Durch die Verringerung des Bedarfs an Natriumdithionit ergibt sich eine niedrige Sulfatbelastung des Abwassers von ca.
 1500 mg/l und ein dementsprechend verringerter Verbrauch an Natriumhydroxid. Eine Abwasserbelastung durch oxidierbare organische Substanzen wie bei der Verwendung von durch Melasse stäbili-
- 30 sierten Leukoindigopräparationen entfällt. Ein weiterer verfahrenstechnischer Vorteil besteht in einer höheren Flexibilität in
 der Produktion, da im Gegensatz zur Verwendung von unverküptem
 Indigo keine auf den jeweiligen Artikel und die zu färbende Menge
 abgestimmte Stammküpe hergestellt werden muß. Vielmehr können
- 35 gleichzeitig mehrere Färbeanlagen mit unterschiedlichen Produktionen aus einem Vorratstank mit Leukoindigolösung bedient werden.
- Eine weitere Reduktion der Sulfatbelastung des Färbeabwassers

 40 kann mit Hilfe der besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens erreicht werden, bei der der während des
 Färbens durch Luftkontakt reoxidierte Anteil des Leukoindigos
 nicht mit einem Reduktionsmittel wie Natriumdithionit, sondern
 elektrochemisch unter Verwendung eines Mediatorsystems reduziert

 45 wird. Etwaige Abwasserbelastungen ergeben sich hier höchstens

durch das ohnehin nur in geringen Mengen eingesetzte Mediatorsystem.

Beispiele

5

Beispiel 1

Kontinuierliches Färben in einer Breitfärbeanlage

10 Garn: Baumwollgarn

Garnfeinheit: Nm 12 (12 km/kg Garn)

Anzahl der Fäden: 4080 Geschwindigkeit: 35 m/min

Indigoeinsatz: 2 % (bezogen auf das Garngewicht)

15 Garndurchsatz: 11,7 kg/min Partielänge: 23 000 m Färbebadvolumen: 1500 l

Das Färbebad (1500 l; 7 g/l Leukoindigo) wurde durch Mischen von 20 1200 l Wasser, 3 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 52,5 kg 20 gew.-%iger wäßriger Leukoindigolösung mit einem Natriumhydroxidgehalt von 4,8 Gew.-% angesetzt.

Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hy-25 drosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und weiterbehandelt.

30 Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

Bei einem Spülwasserverbrauch von 3000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,5 g/l.

35

Vergleichsbeispiel 1 A

Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von pulverförmigem Indigo (99 gew.-%ig) durchgeführt.

40

Dabei wurden 1000 1 Nachsatzküpe folgendermaßen angesetzt:

650 l Wasser, 1 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels (in 10 l heißem Wasser gelöst), 68 kg Indigo und 100 l Natronlauge

45 38° Bé wurden unter Rühren gemischt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 900 1 wurden 67 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) in 10 min zuge-

....2

geben. Nach Auffüllen mit Wasser auf 1000 l wurde 3,5 h bei Raumtemperatur verküpt.

Das Färbebad wurde wie in Beispiel 1, jedoch unter Zusatz von 5 154 l der Nachsatzküpe angesetzt.

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 5.2~g/l.

10 Vergleichsbeispiel 1 B

Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von einer durch Melasse stabilisierten 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation (25 Gew.-% Melasse, 15 Gew.-% Natriumhydroxid) durchgeführt.

15

Das Färbebad (1500 l) wurde durch Mischen von 1200 l Wasser, 2 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 17,5 kg der Leukoindigopräparation angesetzt.

20 Für 1000 l Nachsatzküpe wurden 114 kg der Leukoindigopräparation und 72 l Natronlauge 38° Bé verwendet.

Das Redoxpotential im Färbebad lag bei -620~mV im Gegensatz zu -780~mV beim herkömmlichen Verfahren (Vergleichsbeispiel 1 A).

25

Es wurde kein dem Standard entsprechendes Färbeergebnis erhalten, nach dem Waschen der konfektionierten Teile ergab sich ein verwaschenes Warenbild.

30 Der CSB-Wert des Abwassers lag bei 8000 mg/l.

Beispiel 2

Kontinuierliches Färben in einer Kabelfärbeanlage

35

Garn:

Baumwollgarn

Garnfeinheit:

Nm 12 (12 km/kg Garn)

Anzahl der Fäden:

8160 (24 Kabel à 340 Fäden)

Geschwindigkeit:

25 m/min

40 Indigoeinsatz:

2 % (bezogen auf das Garngewicht)

Garndurchsatz:

17 kg/min

Partielänge:

12 000 m

Färbebadvolumen:

24 000 1

Das Färbebad (24 000 l; 2 g/l Leuko-Indigo) wurde durch Mischen von 20 000 l Wasser, 36 l Natronlauge 38° Bé, 36 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 240 kg der Leukoindigolösung aus Beispiel l angesetzt.

5

Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hydrosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und 10 weiterbehandelt.

Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

15 Bei einem Spülwasserverbrauch von 9000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,6 g/l.

Vergleichsbeispiel 2 A

20 Die Färbung wurde analog Beispiel 2 unter Verwendung des pulverförmigen Indigos aus Beispiel 1 A durchgeführt.

Dabei wurden 2000 l Nachsatzküpe analog Beispiel 1A durch Einsatz von 2 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels, 134 kg Indigo,

25 244 l Natronlauge 38° Bé und 180 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) angesetzt.

Das Färbebad wurde wie in Beispiel 2, jedoch unter Zusatz von 716 l der Nachsatzküpe angesetzt.

30

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 3,4 g/l.

35

40

......

. . . .

7

. .

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

10

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 10 bis 35 Gew.-% Leukoindigo enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Alkali enthält.
 - 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid enthält.

20

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den während des Färbens durch Luftkontakt oxidierten Anteil des Leukoindigos in der Färbeflotte unter Verwendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert.

25

- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator Übergangsmetall enthaltende Komplexverbindungen einsetzt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator unter den Färbebedingungen weitgehend reversible organische Redoxsysteme einsetzt.

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter and Application No PCT/EP 94/00873

A. CLASSIFICATION OF SUBJEMENTER
IPC 5 D06P1/22 D06P5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
х	WO,A,90 15182 (VEREIN ZUR FÖRDER. DER FORSCH. UND ENTWICKL. IN DER TEXTILWIRTSCHAFT) 13 December 1990 cited in the application see the whole document	1-4
Y		5-7
Y	FR,A,2 265 901 (BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASSOCIATION) 24 October 1975 see page 2, line 5 - line 19 see page 4, line 36 - line 38	5-7
	-/	

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority diaim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 8 June 1994	Date of mailing of the international search report 1 7. 06. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Riswijk	Authorized officer
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Delzant, J-F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

• 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter.	باهد	Application No
	/EP	94/00873

(Continu	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
:	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' 1989 , DEUTSCHER FACHVERLAG , FRANKFURT AM MAIN, DE see page 500-2, paragraph 7.222113 see in particular page 501 right-hand column	1
\	DATABASE WPI Section Ch, Week 8618, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 86-117848 & SU,A,1 183 585 (TADZ UNIV) 7 October 1985 see abstract	
	<u>. </u>	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Inter nal Application No

formation on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 94/00873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memi		Publication date
WO-A-9015182	13-12-90	AT-A- EP-A- US-A-	132989 0426832 5244549	15-03-94 15-05-91 14-09-93
FR-A-2265901	24-10-75	US-A-	3953307	27-04-76

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen T/EP 94/00873

A. KLASSIFIZIERUNG	DEC ANMEI	DUNGSGEGEN	STANDES.
A. KLASSIFIZIEKUNU	DES VIMME	CDO MOSOCCOC.	
TPK 5 D06P1/	22 I	D06P5/20	
- IPK D - UUDPI//	~ ~ \	JUUT J/ E V	

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 DO6P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,90 15182 (VEREIN ZUR FÖRDER. DER FORSCH. UND ENTWICKL. IN DER TEXTILWIRTSCHAFT) 13. Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt	1-4
V	siehe das ganze Dokument	5-7
Y	FR,A,2 265 901 (BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASSOCIATION) 24. Oktober 1975 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 19 siehe Seite 4, Zeile 36 - Zeile 38	5-7

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhast erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Juni 1994	1 7. 06. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Delzant, J-F

X Siehe Anhang Patentiamilie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	ales Aktenzeichen	
СТ	/EP 94/00873	

	CT/EP	94/00873
.(Fortsetzi		
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' 1989 , DEUTSCHER FACHVERLAG , FRANKFURT AM MAIN, DE siehe Seite 500-2, Absatz 7.222113 siehe im besonderen Seite 501 rechte Spalte	1
	DATABASE WPI Section Ch, Week 8618, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 86-117848 & SU,A,1 183 585 (TADZ UNIV) 7. Oktober 1985 siehe Zusammenfassung	
		•

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

pur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
/EP 94/00873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung 13-12-90	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffendichung
WO-A-9015182		AT-A- EP-A- US-A-	132989 0426832 5244549	15-03-94 15-05-91 14-09-93
FR-A-2265901	24-10-75	US-A-	3953307	27-04-76

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)